

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 916 335 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: A61K 7/42

(21) Anmeldenummer: 98114967.7

(22) Anmelddatum: 10.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

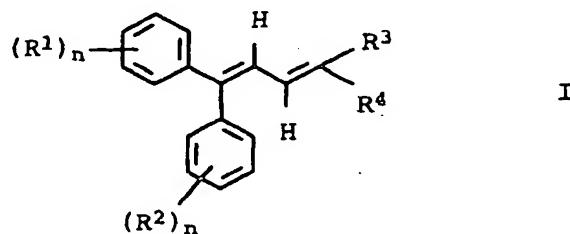
(30) Priorität: 13.08.1997 DE 19735093  
22.10.1997 DE 19746654  
15.12.1997 DE 19755649

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Habeck, Thorsten, Dr.  
67149 Meckenheim (DE)  
• Haremza, Sylke, Dr.  
69151 Neckargemünd (DE)  
• Schehlmann, Volker, Dr.  
67354 Römerberg (DE)  
• Westenfelder, Horst  
67435 Neustadt (DE)  
• Wünsch, Thomas, Dr.  
67346 Speyer (DE)  
• Drögemüller, Michael, Dr.  
68167 Mannheim (DE)  
• Bomm, Volker, Dr.  
66539 Neunkirchen (DE)

(54) Photostabile UV-Filter enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen

(57) Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



in der die Variablen die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

EP 0 916 335 A2

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschliche Haare gegen UV-Strahlung, speziell im Bereich von 320 bis 400 nm.

[0002] Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen verhindert werden.

[0003] Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

[0004] Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d.h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.

[0005] Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschutzmittel zusätzlich eine hoch spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für kosmetische Präparate noch eine Vielzahl weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.

[0006] Eine weitere Anforderung, der Lichtschutzmittel genügen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.

[0007] In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PAR-SOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filtern zu kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.

[0008] Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filtern verwendet wird, photochemisch nicht beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirksamen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.

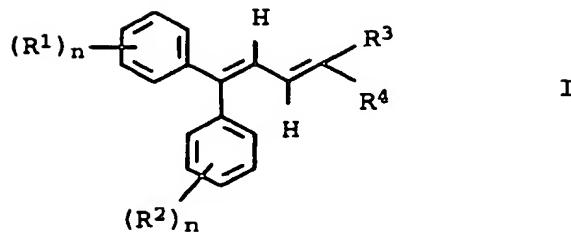
[0009] Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.

[0010] Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 schon vorgeschlagen, UV-A- und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, daß einerseits keine freie Kombination von UV-A- und UV-B-Filtern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und daß Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.

[0011] US 4,950,467 beschreibt die Verwendung von 2,4-Pentadiensäurederivaten als UV-Absorber in kosmetischen Präparaten. Die in dieser Patentschrift bevorzugt genannten Monoaryl-substituierten Verbindungen haben ebenfalls den Nachteil, daß sie nicht genügend photostabil sind.

[0012] Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe Eigenfarbe d.h. eine scharfe Bandenstruktur aufweisen und je nach Substituent in Öl oder Wasser löslich sind.

[0013] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I



15 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

20 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert.

25 wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

30 R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>5</sup>)=O, O=S(-OR<sup>5</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

35 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>6</sup>)=O, O=S(-OR<sup>6</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

40 R<sup>5</sup> bis R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

45 n 1 bis 3,

50 wobei die Variablen R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

55 [0014] Als Alkylreste R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

[0015] Als Alkenylreste R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylketten, bevorzugt Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-but enyl, 2-Methyl-2-but enyl, 3-Methyl-1-but enyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl genannt.

[0016] Als Cycloalkylreste seien für R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkylketten wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-Pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

[0017] Als Cycloalkenylreste seien für R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> bevorzugt verzweigte oder unverzweigte, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenylketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodeceny genannt.

[0018] Die Cycloalkenyl- und Cycloalkylreste können ggf. mit einem oder mehreren, z.B. 1 bis 3 Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.

5 [0019] Als Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylreste seien für R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> gesättigte oder ungesättigte C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> bicyclische Ringsysteme, insbesondere bicyclische Terpene wie Pinan-, Pinen-, Bornan-, Campherderivate oder auch Adamantan genannt.

[0020] Als Alkoxyreste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> kommen solche mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen in Betracht.

10 [0021] Beispielsweise sind zu nennen:

15	Methoxy-	Ethoxy-
	Isopropoxy-	n-Propoxy-
20	1-Methylpropoxy-	n-Butoxy-
	n-Pentoxo-	2-Methylpropoxy-
25	3-Methylbutoxy-	1,1-Dimethylpropoxy-
	2,2-Dimethylpropoxy-	Hexoxy-
	1-Methyl-1-ethylpropoxy-	Heptoxy-
	Octoxy-	2-Ethylhexoxy-

[0022] Alkoxykarbonylreste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind z.B. Ester, die die oben genannten Alkoxyreste oder Reste von höheren Alkoholen z.B. mit bis zu 20 C-Atomen, wie iso-C<sub>15</sub>-Alkohol, enthalten.

[0023] Als Mono- oder Dialkylaminoreste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

[0024] Unter Aryl sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein können. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

[0025] Heteroaryl-Reste sind vorteilhafterweise einfache oder kondensierte aromatische Ringsysteme mit einem oder mehreren heteroaromatischen 3- bis 7-gliedrigen Ringen. Als Heteroatome können ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome im Ring oder Ringsystem enthalten sein.

[0026] Hydrophile d.h. die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der Formel I ermöglichte Reste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind z.B. Carboxy- und Sulfoxyreste und insbesondere deren Salze mit beliebigen physiologisch verträglichen Kationen, wie die Alkalialze oder wie die Trialkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxalkyl)-ammoniumsalze oder die 2-Methylpropan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Ammonium-, insbesondere Alkylammoniumreste mit beliebigen physiologisch verträglichen Anionen in Betracht.

[0027] Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

45 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

50 R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

55 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl,

Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

5 bedeutet.

[0028] Als C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste seien für R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

[0029] Als Cycloalkylreste seien für R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> besonders bevorzugt verzweigtes oder unverzweigtes Cyclopentyl und Cyclohexyl genannt.

[0030] Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl in Betracht.

[0031] Als Bicycloalkylreste seien für R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> besondere bevorzugt Campherderivate genannt.

[0032] Die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können jeweils in ortho, meta und/oder para Position am Aromaten gebunden sein. Im Falle von disubstituierten Aromaten (n = 2) können R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in ortho/para oder meta/para Position vorliegen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I mit n = 1, in denen R<sup>1</sup> gleich R<sup>2</sup> ist und beide Reste in der para-Position vorliegen.

[0033] Besonders bevorzugt ist weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel I, in der R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> nicht H, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, sein darf, wenn R<sup>4</sup> bzw. R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup> oder COOR<sup>6</sup> bedeutet.

[0034] Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl;

R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, wobei R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> nicht COOR<sup>5</sup> oder COOR<sup>6</sup> sein darf, wenn R<sup>4</sup> CN bzw. R<sup>3</sup> Wasserstoff oder CN ist;

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

bedeutet.

[0035] Weiterhin weisen Verbindungen der Formel I (n = 1) besondere photostabile Eigenschaften aus, bei denen die Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> in der in Tabelle 1 genannten Kombination vorliegen:

45

50

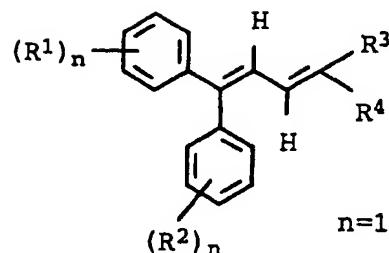
55

Tabelle 1:

5

10

15



20

25

30

35

40

45

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Position	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
H	H		H	COR <sup>6</sup>
H	H		H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
H	H		H	CN
H	H		COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
H	H		COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
H	H		COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
H	H		CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
H	H		CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
H	H		CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
H	H		CN	COR <sup>6</sup>
H	H		CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
H	H		CN	CN
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	H	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	H	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	H	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	H	CN

50

55

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Position	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	H	CN
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	H	CN
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	CN	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	CN	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	CN	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	para	CN	CN
	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	ortho	CN	CN
C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy	meta	CN	CN
	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	H	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	H	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	H	COR <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	H	CN
	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	H	CN
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	H	CN
	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Position	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	CN	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	CN	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	CN	COR <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	para	CN	CN
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	ortho	CN	CN
C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl	meta	CN	CN
Carboxylat	Carboxylat	para	H	COR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	COR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	COR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	para	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	para	H	CN
Carboxylat	Carboxylat	ortho	H	CN
Carboxylat	Carboxylat	meta	H	CN
Carboxylat	Carboxylat	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	para	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Position	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	
5	Carboxylat	Carboxylat	ortho	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	meta	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>	
Carboxylat	Carboxylat	para	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>	
Carboxylat	Carboxylat	ortho	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>	
Carboxylat	Carboxylat	meta	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>	
10	Carboxylat	Carboxylat	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>	
Carboxylat	Carboxylat	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>	
15	Carboxylat	Carboxylat	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>	
Carboxylat	Carboxylat	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>	
20	Carboxylat	Carboxylat	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	
Carboxylat	Carboxylat	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	
25	Carboxylat	Carboxylat	para	CN	COR <sup>6</sup>
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	COR <sup>6</sup>	
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	COR <sup>6</sup>	
30	Carboxylat	Carboxylat	para	CN	CN
Carboxylat	Carboxylat	ortho	CN	CN	
Carboxylat	Carboxylat	meta	CN	CN	
35	Sulfonat	Sulfonat	para	H	COR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	COR <sup>6</sup>	
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	COR <sup>6</sup>	
40	Sulfonat	Sulfonat	para	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	
45	Sulfonat	Sulfonat	para	H	CN
Sulfonat	Sulfonat	ortho	H	CN	
Sulfonat	Sulfonat	meta	H	CN	
50	Sulfonat	Sulfonat	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>	
Sulfonat	Sulfonat	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>	
Sulfonat	Sulfonat	para	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>	
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>	
Sulfonat	Sulfonat	meta	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>	
55	Sulfonat	Sulfonat	para	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Position	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	meta	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	COR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	COR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	COR <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Sulfonat	Sulfonat	para	CN	CN
Sulfonat	Sulfonat	ortho	CN	CN
Sulfonat	Sulfonat	meta	CN	CN
Ammonium	Ammonium	para	H	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	H	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	H	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	H	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	H	CN
Ammonium	Ammonium	ortho	H	CN
Ammonium	Ammonium	meta	H	CN
Ammonium	Ammonium	para	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	COOR <sup>5</sup>	COOR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	COOR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	COR <sup>5</sup>	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Position	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COOR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	CN	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	CN	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	CN	COR <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	ortho	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	meta	CN	CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
Ammonium	Ammonium	para	CN	CN
Ammonium	Ammonium	ortho	CN	CN
Ammonium	Ammonium	meta	CN	CN

30

[0036] Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung solcher Verbindungen der Formel I, in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, 35 wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

40 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

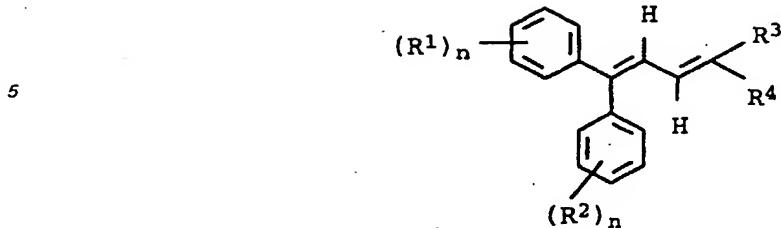
45 n 1 bis 3

bedeutet, da diese Verbindungen besonders photostabil und gleichzeitig farblos sind.

[0037] Die Erfindung betrifft auch 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,

50

55



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

15  $R^1$  und  $R^2$ : Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

20 wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

$R^3$ : COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

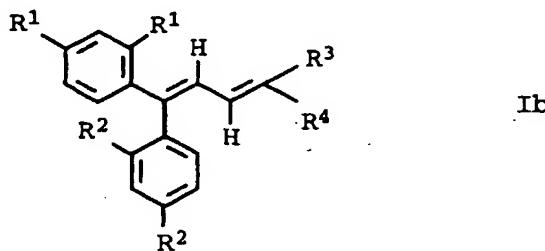
25  $R^4$ : COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

$R^5$  und  $R^6$ : Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

30  $n$ : 1 bis 3,

wobei  $R^3$  und  $R^4$  nicht COOCH<sub>3</sub> sein dürfen, wenn  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten.

[0038] Bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib.



45 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

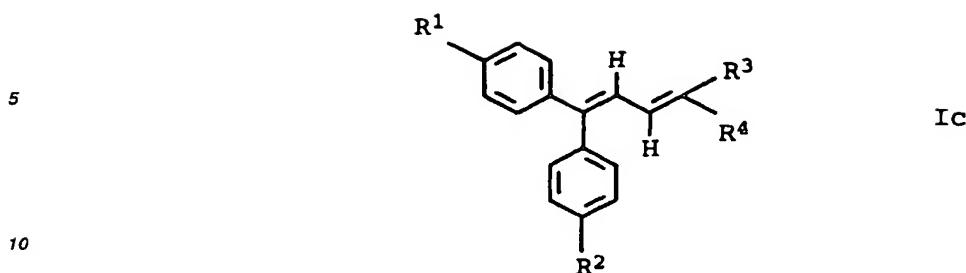
$R^1$  und  $R^2$ : Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl;

50  $R^3$ : COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

$R^4$ : COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

55  $R^5$  und  $R^6$ : Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei  $R^3$  und  $R^4$  nicht COOCH<sub>3</sub> sein darf, wenn  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten.

[0039] Besonders bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic,



15 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

20 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl;

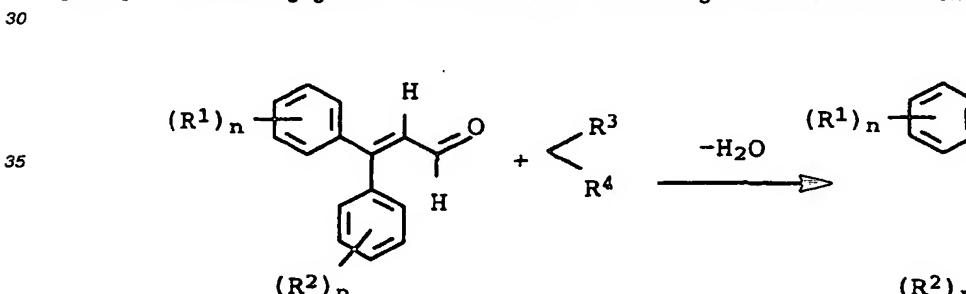
25 R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

30 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

35 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> nicht COOCH<sub>3</sub> sein darf, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten.

[0040] Die genauere Definition der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> der Verbindungen Ia bis Ic entspricht der bereits eingangs für die Verbindung I erfolgten Beschreibung.

[0041] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können nach der Gleichung



45 durch Kondensation hergestellt werden, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

[0042] Die oben genannte Kondensation kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind:

50 tertiäre Amine, wie z.B. Pyridin, Morpholin, Triethylamin, Triethanolamin;

sekundäre Amine, wie z.B. Piperidin, Dimethylamin, Diethylamin;

NH<sub>3</sub>, NaNH<sub>2</sub>, KNH<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OAc;

55 basisches Aluminiumoxid, basischer Ionenaustauscher;

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

saure Katalysatoren, wie z.B. Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure;

HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>;

saurer Ionenaustauscher.

[0043] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.1 bis 50 mol-%, bevorzugt 0.5 bis 20 mol-%, der Menge des eingesetzten Aldehyds.

[0044] Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders 30 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis 80°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

[0045] Als Lösungsmittel können Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol; Aromaten, wie z.B. Toluol oder Xylo; Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan oder Hexan; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform oder Dichlormethan; Miglyol, Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Die Reaktion kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

[0046] Beispielsweise ergibt die Umsetzung von  $\beta$ -Phenylzimtaldehyd mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Piperidin als Katalysator die Verbindung 1 in Tab. 2.

[0047] Es ist auch möglich, ausgehend von Methyl- oder Ethylestern, wie z.B. Verbindung 1 in Tabelle 2, längerkettige Ester durch Umesterungsreaktionen in Gegenwart eines basischen Katalysators herzustellen.

[0048] Für die Umesterung geeignete Katalysatoren sind:

15 basische Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt solche, die weder in den Edukten noch in den Produkten löslich sind und sich nach Reaktionsende leicht abtrennen lassen, besonders bevorzugt: Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat;

Erdalkalioxide, bevorzugt Calcium- oder Magnesiumoxid und

20 basische Zeolithe.

[0049] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 80 mol-%, bevorzugt 5 bis 50 mol-%, der Menge des eingesetzten Esters.

25 [0050] Die Menge an eingesetzten Alkohol muß mindestens äquimolar sein zur eingesetzten Menge an Ausgangs-ester, beispielsweise Verbindung 1 in Tabelle 2. Bevorzugt werden Mengen von 200 bis 500 mol-% des Alkohols verwendet.

[0051] Die Entfernung des gebildeten Methanols oder Ethanol erfolgt destillativ.

30 [0052] Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 50 bis 250°C, besonders 60 bis 150°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

[0053] Als Lösungsmittel können inerte, höher siedende Verbindungen wie Xylole, aber auch Toluol oder Gemische der eingesetzten Alkohole mit flüssigen, kurzkettigen Alkanen wie Hexan und Heptan, eingesetzt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei in dem eingesetzten Alkohol.

35 [0054] Die Umesterung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Fahrweise leitet man die reaktionspartner vorzugsweise über ein Festbett aus einer unlöslichen Base.

[0055] Für den Fall, daS  $R^3 \neq R^4$ , können die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I prinzipiell in ihren verschiedenen geometrischen Isomeren, d. h. mit einem Z,Z; Z,E; E,Z und/oder E,E-konfigurierten Diensystem, vorliegen. Bevorzugt als kosmetische Lichtschutzmittel sind die all-E- und/oder all-Z-Isomeren, ganz besonders bevorzugt sind die all-E-Isomeren.

40 [0056] Ist  $R^3 = R^4$ , so kann die C-C Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 (in Nachbarstellung zum Diarylsystem) in der E- und/oder Z-Konfiguration, bevorzugt in der Z-Konfiguration vorliegen.

[0057] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitung, eine oder mehrere der Verbindungen der Formel I zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-A- und UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen als Lichtschutzmittel enthalten, wobei die Verbindungen der Formel I in der Regel in geringerer Menge als die UV-B-absorbierenden Verbindungen eingesetzt werden.

50 [0058] Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wässriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

[0059] Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser-in-Öl-Cremes, Öl-in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholisch-wässrige Lotionen.

55 [0060] Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure.

[0061] Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z.B. Co-Emulgatoren, Fette

und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z.B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsmeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

20 [0062] Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wässrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

25 [0063] Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorbierenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filtern stabil sind.

[0064] Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren d.h. im Bereich von 280 bis 320 nm. Beispielsweise beträgt der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber

30 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen.

[0065] Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen:

35

40

45

50

55

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
5	1 4-Aminobenzoësäure	150-13-0
10	2 3-(4'Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
15	3 3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
20	4 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
25	5 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
30	6 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
	7 4-Bis(polyethoxy)amino-benzoësäurepolyethoxy-ethylester	113010-52-9
	8 4-Dimethylamino-benzoësäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
	9 Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
	10 4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617-10-2
	11 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
	12 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon-(Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6

35

40

45

50

55

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
5	13 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-ön	36861-47-9
	14 3-Benzylidenbornan-2-on	15087-24-8
10	15 1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63250-25-9
	16 4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
	17 2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
15	18 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
	19 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
	20 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester	6197-30-4
20	21 Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
	22 Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoësäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
25	23 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
	24 2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexon)	1641-17-4
	25 Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
30	26 Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
	27 3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
35	28 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1
	29 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5

40 ( ) [0066] Schließlich sind auch mikronisierte Pigmente wie Titandioxid und Zinkoxid zu nennen.  
 [0067] Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel I in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u.a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.  
 [0068] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A-Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus. Weiterhin sind sie gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.  
 [0069] Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.  
 [0070] Gegenstand der Erfindung sind auch die Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Medikament sowie pharmazeutische Mittel zur vorbeugenden Behandlung von Entzündungen und Allergien der Haut sowie zur Verhütung bestimmter Hautkrebsarten, welche eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I als Wirkstoff enthalten.  
 [0071] Das erfindungsgemäße pharmazeutische Mittel kann oral oder topisch verabreicht werden. Für die orale Verabreichung liegt das pharmazeutische Mittel in Form von u.a. Pastillen, Gelatinekapseln, Dragees, als Sirup, Lösung,

Emulsion oder Suspension vor. Die topische Anwendung der pharmazeutischen Mittel erfolgt beispielsweise als Salbe, Creme, Gel, Spray, Lösung oder Lotion.

Beispiele:

5

I. Herstellung

Beispiel 1

10 Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 1 der Tabelle 2

[0072] 0.1 mol  $\beta$ -Phenylzimtaldehyd und 0.1 mol Malonsäurediethylester wurden in 100 ml Ethanol gelöst, mit je 1 ml Piperidin und Eisessig versetzt und 5 h auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und auf 0°C abgekühlt, wobei das Endprodukt auskristallisierte. Nach Abfiltrieren der Kristalle und Trocknung erhielt man 33 g (90% d. Th.) der Verbindung 1 der Tabelle 2 als farblose Kristalle. Reinheit: > 99 % (GC).

[0073] Die Herstellung der Verbindungen 2 und 3 sowie 8 bis 15 der Tabelle 2 erfolgt analog Beispiel 1.

[0074] Die Verbindungen 18 bis 20 wurden analog Beispiel 1 durch Umsetzung von Malonsäurediethylester mit den entsprechenden Methyl-, tert. Butyl- oder Methoxy-substituierten  $\beta$ -Phenylzimtaldehyden hergestellt.

20 Beispiel 2

[0075] Die Verbindungen 4 bis 7 der Tabelle 2 wurden durch Umestern der Verbindung aus Beispiel 1 mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart von Natriumcarbonat als Katalysator hergestellt. Das freiwerdende Ethanol wurde abdestilliert und die als Öl anfallenden Wertprodukte 4 bis 7 durch Destillation aufgereinigt.

25

Beispiel 3

Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 17 der Tabelle 2

30 [0076] 0.1 mol Campher in 40 ml Xylol werden mit 0.1 mol KOH versetzt und auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird über 6 h langsam eine Lösung von 0.105 mol  $\beta$ -Phenylzimtaldehyd in Xylol zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Solvens wird der ölige Rückstand aus Methanol/Wasser kristallisiert. Man erhält 22 g (64 %) farblose Kristalle der Verbindung 17 der Tabelle 2. Reinheit 99 % (HPLC, Isomeren-Gemisch).

35 [0077] Die Herstellung der Verbindung 16 der Tabelle 2 erfolgt durch Umsetzung von  $\beta$ -Phenylzimtaldehyd mit Pinakolon analog Beispiel 2.

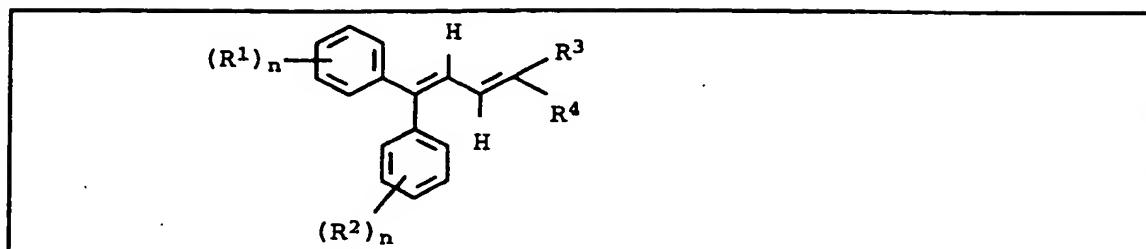
40

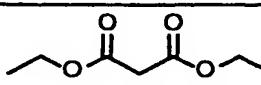
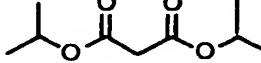
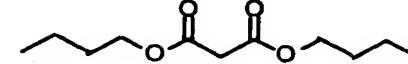
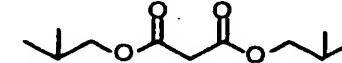
45

50

55

Tabelle 2:



Nr.		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	λ <sub>max</sub> (nm)	E <sup>1</sup> <sub>1</sub>
1)		H	H	1	334	802
2)		H	H	1	334	775
3)		H	H	1	334	684
4)		H	H	1	334	681

30

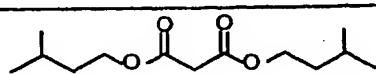
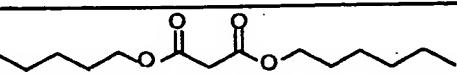
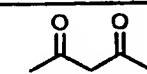
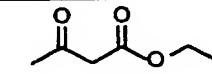
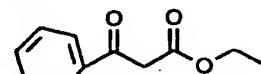
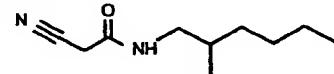
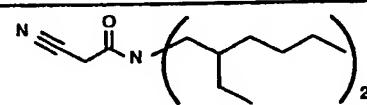
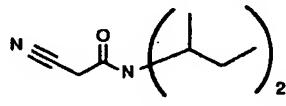
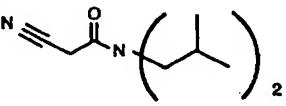
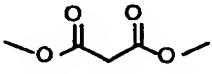
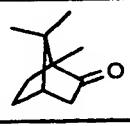
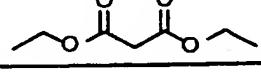
35

40

45

50

55

Nr.		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	λ <sub>max</sub> (nm)	E <sup>1</sup> <sub>1</sub>
5)		H	H	1	333	655
6)		H	H	1	334	602
7)		H	H	1	334	580
8)		H	H	1	344	977
9)		H	H	1	342	806
10)		H	H	1	336	693
11)		H	H	1	350	806
12)		H	H	1	342	525
13)		H	H	1	340	776
14)		H	H	1	338	802
15)		H	H	1	332	814
16)		H	H	1	334	960
17)		H	H	1	338	901
18)		1)	1)	1	364	672

Nr.	$\begin{array}{c} < \\ R^3 \\ R^4 \end{array}$	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	$\lambda_{\max}$ (nm)	E <sup>1</sup> <sub>1</sub>
19)		2)	2)	1	346	643
20)		3)	3)	2	338	699

1) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methoxy (in para-Stellung substituiert)

2) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = tert. Butyl (in para-Stellung substituiert)

3) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl (in ortho- und para-Stellung substituiert)

[0078] Analog oder wie im allgemeinen Teil beschrieben lassen sich die Verbindungen in den Tabellen 3 und 4 herstellen.

25

30

35

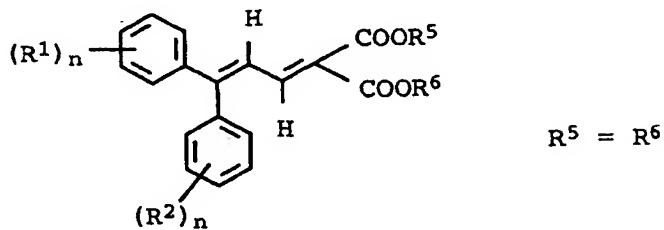
40

45

50

55

Tabelle 3:



Nr.	$R^5 = R^6$	$R^1$	$R^2$	n	Posi-tion
1)	n-Propyl	H	H	1	-
2)	2,2-Dimethylpropyl	H	H	1	-
3)	n-Pentyl	H	H	1	-
4)	3-Methylbutyl	H	H	1	-
5)	2-Methylbutyl	H	H	1	-
6)	1-Methylbutyl	H	H	1	-
7)	n-Heptyl	H	H	1	-
8)	n-Octyl	H	H	1	-
9)	Methyl	Methyl	Methyl	1	para
10)	Ethyl	Methyl	Methyl	1	para
11)	n-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
12)	iso-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
13)	n-Butyl	Methyl	Methyl	1	para
14)	2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
15)	1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
16)	2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
17)	n-Pentyl	Methyl	Methyl	1	para
18)	3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Posi- tion
19)	2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
20)	1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
21)	n-Hexyl	Methyl	Methyl	1	para
22)	n-Heptyl	Methyl	Methyl	1	para
23)	n-Octyl	Methyl	Methyl	1	para
24)	2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	1	para
25)	Methyl	Ethyl	Ethyl	1	para
26)	Ethyl	Ethyl	Ethyl	1	para
27)	n-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
28)	iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
29)	n-Butyl	Ethyl	Ethyl	1	para
30)	2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
31)	1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
32)	2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
33)	n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	1	para
34)	3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
35)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
36)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
37)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
38)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	1	para
39)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	1	para
40)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
41)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
42)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
43)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
44)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
45)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
46)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
47)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
48)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
49)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
50)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
51)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
52)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
53)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
54)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
55)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
56)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Posi-tion
5	57) Methyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
10	58) Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
15	59) n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
20	60) iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
25	61) n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
30	62) 2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
35	63) 1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
40	64) 2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
45	65) n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
50	66) 3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
55	67) 2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
60	68) 1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
65	69) n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
70	70) n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
75	71) n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
80	72) 2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
85	73) Methyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
90	74) Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
95	75) n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
100	76) iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
105	77) n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
110	78) 2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
115	79) 1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
120	80) 2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
125	81) n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
130	82) 3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
135	83) 2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
140	84) 1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
145	85) n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
150	86) n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
155	87) n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
160	88) 2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
165	89) Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
170	90) Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
175	91) n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
180	92) iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
185	93) n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
190	94) 2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Posi-tion
5	95) 1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
10	96) 2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
15	97) n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
20	98) 3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
25	99) 2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
30	100) 1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
35	101) n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
40	102) n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
45	103) n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
50	104) 2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
55	105) Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	106) Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	107) n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	108) iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	109) n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	110) 2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	111) 1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	112) 2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	113) n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	114) 3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	115) 2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	116) 1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	117) n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	118) n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	119) n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	120) 2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para
	121) Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	122) Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	123) n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	124) iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	125) n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	126) 2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	127) 1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	128) 2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	129) n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	130) 3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	131) 2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
	132) 1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
5	133)	n-Hexyl	n-Pentyl	1	para
10	134)	n-Heptyl	n-Pentyl	1	para
15	135)	n-Octyl	n-Pentyl	1	para
20	136)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	1	para
25	137)	Methyl	n-Hexyl	1	para
30	138)	Ethyl	n-Hexyl	1	para
35	139)	n-Propyl	n-Hexyl	1	para
40	140)	iso-Propyl	n-Hexyl	1	para
45	141)	n-Butyl	n-Hexyl	1	para
50	142)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	1	para
	143)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	1	para
	144)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	1	para
	145)	n-Pentyl	n-Hexyl	1	para
	146)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	1	para
	147)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	1	para
	148)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	1	para
	149)	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
	150)	n-Heptyl	n-Hexyl	1	para
	151)	n-Octyl	n-Hexyl	1	para
	152)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	1	para
	153)	Methyl	Methoxy	1	para
	154)	Ethyl	Methoxy	1	para
	155)	n-Propyl	Methoxy	1	para
	156)	iso-Propyl	Methoxy	1	para
	157)	n-Butyl	Methoxy	1	para
	158)	2-Methylpropyl	Methoxy	1	para
	159)	1-Methylpropyl	Methoxy	1	para
	160)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	1	para
	161)	n-Pentyl	Methoxy	1	para
	162)	3-Methylbutyl	Methoxy	1	para
	163)	2-Methylbutyl	Methoxy	1	para
	164)	1-Methylbutyl	Methoxy	1	para
	165)	n-Hexyl	Methoxy	1	para
	166)	n-Heptyl	Methoxy	1	para
	167)	n-Octyl	Methoxy	1	para
	168)	2-Ethylhexyl	Methoxy	1	para
	169)	Methyl	Ethoxy	1	para
	170)	Ethyl	Ethoxy	1	para

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
5	171) n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
10	172) iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
15	173) n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
20	174) 2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
25	175) 1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
30	176) 2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
35	177) n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
40	178) 3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
45	179) 2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
50	180) 1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
55	181) n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
60	182) n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
65	183) n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
70	184) 2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
75	185) Methyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
80	186) n-Propyl	Methyl	Methyl	2	-
85	187) iso-Propyl	Methyl	Methyl	2	-
90	188) n-Butyl	Methyl	Methyl	2	-
95	189) 2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	-
100	190) 1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	-
105	191) 2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
110	192) n-Pentyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
115	193) 3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
120	194) 2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
125	195) 1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
130	196) n-Hexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
135	197) n-Heptyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
140	198) n-Octyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
145	199) 2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
150	200) Methyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
155	201) Ethyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
160	202) n-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
165	203) iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
170	204) n-Butyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
175	205) 2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
180	206) 1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
185	207) 2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
190	208) n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
5	209) 3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	210) 2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	211) 1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
10	212) n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	213) n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	214) n-Octyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
	215) 2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
15	216) Methyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	217) Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	218) n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	219) iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
20	220) n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	221) 2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	222) 1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	223) 2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
25	224) n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	225) 3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	226) 2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	227) 1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
30	228) n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	229) n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	230) n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
	231) 2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
35	232) Methyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	233) Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	234) n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	235) iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
40	236) n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	237) 2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	238) 1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	239) 2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
45	240) n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	241) 3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	242) 2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	243) 1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
50	244) n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	245) n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
	246) n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
247)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
248)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
249)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
250)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
251)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
252)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
253)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
254)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
255)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
256)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
257)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
258)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
259)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
260)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
261)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
262)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
263)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
264)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
265)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
266)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
267)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
268)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
269)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
270)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
271)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
272)	n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
273)	3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
274)	2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
275)	1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
276)	n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
277)	n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
278)	n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
279)	2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
280)	Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
281)	Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
282)	n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
283)	iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
284)	n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
285)	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
286)	1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
287)	2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
288)	n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
289)	3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
290)	2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
291)	1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
292)	n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
293)	n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
294)	n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
295)	2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
296)	Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
297)	Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
298)	n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
299)	iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
300)	n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
301)	2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
302)	1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
303)	2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
304)	n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
305)	3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
306)	2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
307)	1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
308)	n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
309)	n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
310)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
311)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
312)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
313)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
314)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
315)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
316)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
317)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
318)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
319)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
320)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
321)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
322)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)

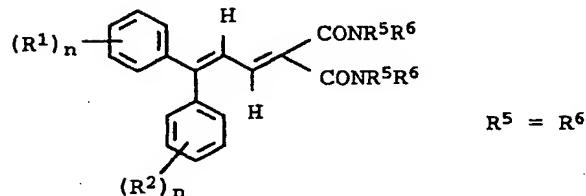
Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
5	323) 1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
10	324) n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
15	325) n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
20	326) n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
25	327) 2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
30	328) Methyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
35	329) Ethyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
40	330) n-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
45	331) iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
50	332) n-Butyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
55	333) 2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
60	334) 1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
65	335) 2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
70	336) n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
75	337) 3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
80	338) 2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
85	339) 1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
90	340) n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
95	341) n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
100	342) n-Octyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
105	343) 2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	2	o/p*)
110	344) Methyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
115	345) Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
120	346) n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
125	347) iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
130	348) n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
135	349) 2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
140	350) 1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
145	351) 2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
150	352) n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
155	353) 3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
160	354) 2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
165	355) 1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
170	356) n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
175	357) n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
180	358) n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)
185	359) 2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	2	o/p*)

\*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

5

Tabelle 4:

10



15

20

25

30

35

40

45

50

Nr.	$R^5 = R^6$	$R^1$	$R^2$	n	Position
1)	Methyl	H	H	1	-
2)	Ethyl	H	H	1	-
3)	n-Propyl	H	H	1	-
4)	iso-Propyl	H	H	1	-
5)	n-Butyl	H	H	1	-
6)	2-Methylpropyl	H	H	1	-
7)	1-Methylpropyl	H	H	1	-
8)	2,2-Dimethylpropyl	H	H	1	-
9)	n-Pentyl	H	H	1	-
10)	3-Methylbutyl	H	H	1	-
11)	2-Methylbutyl	H	H	1	-
12)	1-Methylbutyl	H	H	1	-
13)	n-Hexyl	H	H	1	-
14)	n-Heptyl	H	H	1	-
15)	n-Octyl	H	H	1	-
16)	2-Ethylhexyl	H	H	1	-
17)	Methyl	Methyl	Methyl	1	para
18)	Ethyl	Methyl	Methyl	1	para
19)	n-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
20)	iso-Propyl	Methyl	Methyl	1	para
21)	n-Butyl	Methyl	Methyl	1	para
22)	2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
23)	1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
24)	2,2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	1	para
25)	n-Pentyl	Methyl	Methyl	1	para
26)	3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
27)	2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para
28)	1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	1	para

55

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Posi-tion
5	29) n-Hexyl	Methyl	Methyl	1	para
10	30) n-Heptyl	Methyl	Methyl	1	para
15	31) n-Octyl	Methyl	Methyl	1	para
20	32) 2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	1	para
25	33) Methyl	Ethyl	Ethyl	1	para
30	34) Ethyl	Ethyl	Ethyl	1	para
35	35) n-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
40	36) iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	1	para
45	37) n-Butyl	Ethyl	Ethyl	1	para
50	38) 2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
55	39) 1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
60	40) 2,2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	1	para
65	41) n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	1	para
70	42) 3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
75	43) 2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
80	44) 1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	1	para
85	45) n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
90	46) n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	1	para
95	47) n-Octyl	Ethyl	Ethyl	1	para
100	48) 2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	1	para
105	49) Methyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
110	50) Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
115	51) n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
120	52) iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
125	53) n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
130	54) 2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
135	55) 1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
140	56) 2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
145	57) n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
150	58) 3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
155	59) 2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
160	60) 1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
165	61) n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
170	62) n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
175	63) n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
180	64) 2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	1	para
185	65) Methyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
190	66) Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
67)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
68)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
69)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
70)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
71)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
72)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
73)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
74)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
75)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
76)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
77)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
78)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
79)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
80)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	1	para
81)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
82)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
83)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
84)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
85)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
86)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
87)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
88)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
89)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
90)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
91)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
92)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
93)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
94)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
95)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
96)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	1	para
97)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
98)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
99)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
100)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
101)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
102)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
103)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
104)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Posi-tion
5	105) n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para
106) 3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
107) 2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
108) 1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
109) n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
110) n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
111) n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
112) 2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1	para	
113) Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
114) Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
115) n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
116) iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
117) n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
118) 2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
119) 1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
120) 2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
121) n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
122) 3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
123) 2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
124) 1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
125) n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
126) n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
127) n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
128) 2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	1	para	
129) Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
130) Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
131) n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
132) iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
133) n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
134) 2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
135) 1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
136) 2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
137) n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
138) 3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
139) 2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
140) 1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
141) n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	
142) n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para	

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
143)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
144)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	1	para
145)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
146)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
147)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
148)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
149)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
150)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
151)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
152)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
153)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
154)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
155)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
156)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
157)	n-Hexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
158)	n-Heptyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
159)	n-Octyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
160)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	n-Hexyl	1	para
161)	Methyl	Methoxy	Methoxy	1	para
162)	Ethyl	Methoxy	Methoxy	1	para
163)	n-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para
164)	iso-Propyl	Methoxy	Methoxy	1	para
165)	n-Butyl	Methoxy	Methoxy	1	para
166)	2-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
167)	1-Methylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
168)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	Methoxy	1	para
169)	n-Pentyl	Methoxy	Methoxy	1	para
170)	3-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
171)	2-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
172)	1-Methylbutyl	Methoxy	Methoxy	1	para
173)	n-Hexyl	Methoxy	Methoxy	1	para
174)	n-Heptyl	Methoxy	Methoxy	1	para
175)	n-Octyl	Methoxy	Methoxy	1	para
176)	2-Ethylhexyl	Methoxy	Methoxy	1	para
177)	Methyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
178)	Ethyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
179)	n-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
180)	iso-Propyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Posi-tion
181)	n-Butyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
182)	2-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
183)	1-Methylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
184)	2, 2-Dimethylpropyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
185)	n-Pentyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
186)	3-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
187)	2-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
188)	1-Methylbutyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
189)	n-Hexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
190)	n-Heptyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
191)	n-Octyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
192)	2-Ethylhexyl	Ethoxy	Ethoxy	1	para
193)	Methyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
194)	Ethyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
195)	n-Propyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
196)	iso-Propyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
197)	n-Butyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
198)	2-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
199)	1-Methylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
200)	2, 2-Dimethylpropyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
201)	n-Pentyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
202)	3-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
203)	2-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
204)	1-Methylbutyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
205)	n-Hexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
206)	n-Heptyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
207)	n-Octyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
208)	2-Ethylhexyl	Methyl	Methyl	2	o/p*)
209)	Methyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
210)	Ethyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
211)	n-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
212)	iso-Propyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
213)	n-Butyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
214)	2-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
215)	1-Methylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
216)	2, 2-Dimethylpropyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
217)	n-Pentyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
218)	3-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)

## EP 0 916 335 A2

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Posi- tion
219)	2-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
220)	1-Methylbutyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
221)	n-Hexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
222)	n-Heptyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
223)	n-Octyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
224)	2-Ethylhexyl	Ethyl	Ethyl	2	o/p*)
225)	Methyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
226)	Ethyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
227)	n-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
228)	iso-Propyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
229)	n-Butyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
230)	2-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
231)	1-Methylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
232)	2,2-Dimethylpropyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
233)	n-Pentyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
234)	3-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
235)	2-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
236)	1-Methylbutyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
237)	n-Hexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
238)	n-Heptyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
239)	n-Octyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
240)	2-Ethylhexyl	n-Propyl	n-Propyl	2	o/p*)
241)	Methyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
242)	Ethyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
243)	n-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
244)	iso-Propyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
245)	n-Butyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
246)	2-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
247)	1-Methylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
248)	2,2-Dimethylpropyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
249)	n-Pentyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
250)	3-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
251)	2-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
252)	1-Methylbutyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
253)	n-Hexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
254)	n-Heptyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
255)	n-Octyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)
256)	2-Ethylhexyl	i-Propyl	i-Propyl	2	o/p*)

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
257)	Methyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
258)	Ethyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
259)	n-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
260)	iso-Propyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
261)	n-Butyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
262)	2-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
263)	1-Methylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
264)	2,2-Dimethylpropyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
265)	n-Pentyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
266)	3-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
267)	2-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
268)	1-Methylbutyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
269)	n-Hexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
270)	n-Heptyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
271)	n-Octyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
272)	2-Ethylhexyl	n-Butyl	n-Butyl	2	o/p*)
273)	Methyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
274)	Ethyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
275)	n-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
276)	iso-Propyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
277)	n-Butyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
278)	2-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
279)	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
280)	2,2-Dimethylpropyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
281)	n-Pentyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
282)	3-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
283)	2-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
284)	1-Methylbutyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
285)	n-Hexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
286)	n-Heptyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
287)	n-Octyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
288)	2-Ethylhexyl	1-Methylpropyl	1-Methylpropyl	2	o/p*)
289)	Methyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
290)	Ethyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
291)	n-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
292)	iso-Propyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
293)	n-Butyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
294)	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)

	Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Posi-tion
5	295)	1-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
	296)	2,2-Dimethylpropyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
	297)	n-Pentyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
10	298)	3-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
	299)	2-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
	300)	1-Methylbutyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
	301)	n-Hexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
15	302)	n-Heptyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
	303)	n-Octyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
	304)	2-Ethylhexyl	2-Methylpropyl	2-Methylpropyl	2	o/p*)
20	305)	Methyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	306)	Ethyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	307)	n-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	308)	iso-Propyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	309)	n-Butyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
25	310)	2-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	311)	1-Methylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	312)	2,2-Dimethylpropyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	313)	n-Pentyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
30	314)	3-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	315)	2-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	316)	1-Methylbutyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	317)	n-Hexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
35	318)	n-Heptyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	319)	n-Octyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
	320)	2-Ethylhexyl	n-Pentyl	n-Pentyl	2	o/p*)
40	321)	Methyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	322)	Ethyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	323)	n-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	324)	iso-Propyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	325)	n-Butyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
45	326)	2-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	327)	1-Methylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	328)	2,2-Dimethylpropyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	329)	n-Pentyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
50	330)	3-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	331)	2-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	332)	1-Methylbutyl	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)

Nr.	R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Position
5	333)	n-Hexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	334)	n-Heptyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	335)	n-Octyl	n-Hexyl	2	o/p*)
10	336)	2-Ethylhexyl	n-Hexyl	2	o/p*)
	337)	Methyl	Methoxy	2	o/p*)
	338)	Ethyl	Methoxy	2	o/p*)
	339)	n-Propyl	Methoxy	2	o/p*)
15	340)	iso-Propyl	Methoxy	2	o/p*)
	341)	n-Butyl	Methoxy	2	o/p*)
	342)	2-Methylpropyl	Methoxy	2	o/p*)
	343)	1-Methylpropyl	Methoxy	2	o/p*)
20	344)	2,2-Dimethylpropyl	Methoxy	2	o/p*)
	345)	n-Pentyl	Methoxy	2	o/p*)
	346)	3-Methylbutyl	Methoxy	2	o/p*)
	347)	2-Methylbutyl	Methoxy	2	o/p*)
25	348)	1-Methylbutyl	Methoxy	2	o/p*)
	349)	n-Hexyl	Methoxy	2	o/p*)
	350)	n-Heptyl	Methoxy	2	o/p*)
	351)	n-Octyl	Methoxy	2	o/p*)
30	352)	2-Ethylhexyl	Methoxy	2	o/p*)
	353)	Methyl	Ethoxy	2	o/p*)
	354)	Ethyl	Ethoxy	2	o/p*)
	355)	n-Propyl	Ethoxy	2	o/p*)
35	356)	iso-Propyl	Ethoxy	2	o/p*)
	357)	n-Butyl	Ethoxy	2	o/p*)
	358)	2-Methylpropyl	Ethoxy	2	o/p*)
	359)	1-Methylpropyl	Ethoxy	2	o/p*)
40	360)	2,2-Dimethylpropyl	Ethoxy	2	o/p*)
	361)	n-Pentyl	Ethoxy	2	o/p*)
	362)	3-Methylbutyl	Ethoxy	2	o/p*)
	363)	2-Methylbutyl	Ethoxy	2	o/p*)
45	364)	1-Methylbutyl	Ethoxy	2	o/p*)
	365)	n-Hexyl	Ethoxy	2	o/p*)
	366)	n-Heptyl	Ethoxy	2	o/p*)
	367)	n-Octyl	Ethoxy	2	o/p*)
50	368)	2-Ethylhexyl	Ethoxy	2	o/p*)

\*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

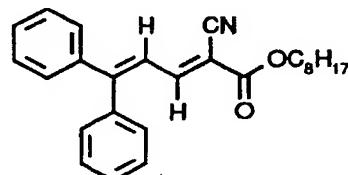
## Beispiel 4

## Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photostabilität (Suntest)

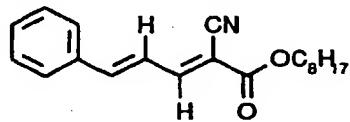
5 [0079] Eine 5 Gew.-%ige alkoholische Lösung des zu prüfenden Lichtschutzmittels wird mittels einer Eppendorfpi-  
pette (20 µl) auf die Auffräzung eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesenheit des Alkohols verteilt sich die  
Lösung gleichmäßig auf der aufgerauten Glasoberfläche. Die aufgetragene Menge entspricht der Menge an Licht-  
schutzmittel, die in Sonnencremes zur Erreichung eines mittleren Lichtschutzfaktors benötigt wird. Bei der Prüfung wer-  
den jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Abdampfzeit und die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen  
10 werden während des Bestrahlens durch eine Wasserkühlung, die sich am Boden des Suntestgeräte befindet, leicht  
gekühlt. Die Temperatur innerhalb des Suntest Gerätes beträgt während der Bestrahlung 40°C. Nachdem die Proben  
werden bestrahlt worden sind, werden sie mit Ethanol in einen dunklen 50 ml Meßkolben gewaschen und mit dem Photometer  
vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf Glasplättchen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur  
abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol abgewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

15 Vergleichsversuche bez. Photostabilität:

1.



Photostabilität: 98%



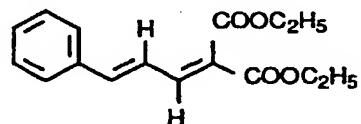
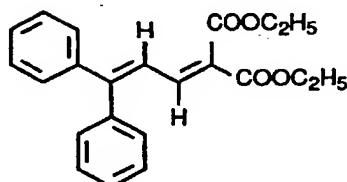
Photostabilität: 0%

25

30

[0080]

2.



Photostabilität: 27%

40

45

50 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Emulsionen für kosmetische Zwecke

55 [0081] Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile  
geschmolzen sind, bzw. als Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase unter Homogenisieren eingearbeitet. Unter  
Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem Rühren auf  
25°C abgekühlt.

Zubereitungen

Beispiel 5

5 [0082]

10

Zusammensetzung für die Lippenpflege	
	Massengehalt (Gew.-%)
	ad 100 Eucerinum anhydricum
15	10,00 Glycerin
	10,00 Titanium Dioxid
	5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
	8,00 Octyl Methoxycinnamat
20	5,00 Zink Oxid
	4,00 Castoröl
	4,00 Pentaerythrityl Stearat/caprat/Caprylat Adipat
	3,00 Glyceryl Stearat SE
25	2,00 Bienenwachs
	2,00 Microkristallines Wachs
	2,00 Quaternium-18 Bentonit
30	1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

Beispiel 6

[0083]

35

40

Zusammensetzung für die Lippenpflege	
	Massengehalt (Gew.-%)
	ad 100 Eucerinum anhydricum
45	10,00 Glycerin
	10,00 Titanium Dioxid
	5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
	8,00 Octyl Methoxycinnamat
50	5,00 Zink Oxid
	4,00 Castoröl
	4,00 Pentaerythrityl Stearat/caprat/Caprylat Adipat
	3,00 Glyceryl Stearat SE
55	2,00 Bienenwachs
	2,00 Microkristallines Wachs
	2,00 Quaternium-18 Bentonit

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

Zusammensetzung für die Lippenpflege	
Massengehalt (Gew.-%)	
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

5

Beispiel 7

10 [0084]

15

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Octyl Methoxycinnamat
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
5,00	Mineral Öl
5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
5,00	Propylen Glycol
3,00	Jojoba Öl
3,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	Dimethicon
0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
0,50	Tocopheryl Acetat
0,50	Phenoxyethanol
0,20	EDTA

20

25

30

35

40

Beispiel 8

45 [0085]

50

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten	
Massengehalt (Gew.-%)	
ad 100	Wasser
10,00	Octyl Methoxycinnamat
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2

55

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten		
	Massengehalt (Gew.-%)	
5	5,00	Mineral Öl
	5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
	5,00	Propylen Glycol
	3,00	Jojoba Öl
	3,00	4-Methylbenzyliden Campher
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,00	Dimethicon
	0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
	0,50	Tocopheryl Acetat
	0,50	Phenoxyethanol
20	0,20	EDTA

Beispiel 9

[0086]

25

Fettfreies Gel		
	Massengehalt (Gew.-%)	
30	ad 100	Wasser
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	7,00	Titanium Dioxid
	5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
	5,00	Glycerin
	5,00	PEG-25 PABA
	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
	0,40	Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer
	0,30	Imidazolidinyl Urea
	0,25	Hydroxyethyl Cellulose
40	0,25	Sodium Methylparaben
	0,20	Disodium EDTA
	0,15	Fragrance
	0,15	Sodium Propylparaben
	0,10	Sodium Hydroxid
50		

55

EP 0 916 335 A2

Beispiel 10

[0087]

5

Fettfreies Gel	
	Massengehalt (Gew.-%)
10	ad 100 Wasser
	8,00 Octyl Methoxycinnamat
	7,00 Titanium Dioxid
15	5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
	5,00 Glycerin
	5,00 PEG-25 PABA
20	1,00 4-Methylbenzyliden Campher
	0,40 Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer
	0,30 Imidazolidinyl Urea
	0,25 Hydroxyethyl Cellulose
25	0,25 Sodium Methylparaben
	0,20 Disodium EDTA
	0,15 Fragrance
30	0,15 Sodium Propylparaben
	0,10 Sodium Hydroxid

Beispiel 11

35 [0088]

40

Sonnencreme (LSF 20)	
	Massengehalt (Gew.-%)
40	ad 100 Wasser
	8,00 Octyl Methoxycinnamat
45	8,00 Titanium Dioxid
	6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
50	6,00 Mineral Öl
	5,00 Zink Oxid
	5,00 Isopropyl Palmitat
	5,00 Imidazolidinyl Urea
55	3,00 Jojoba Öl
	2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

Sonnencreme (LSF 20)		
	Massengehalt (Gew.-%)	
5	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
	0,60	Magnesium Stearat
	0,50	Tocopheryl Acetat
	0,25	Methylparaben
	0,20	Disodium EDTA
	0,15	Propylparaben

15 Beispiel 12

[0089]

20

Sonnencreme (LSF 20)		
	Massengehalt (Gew.-%)	
25	ad 100	Wasser
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	8,00	Titanium Dioxid
	6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	5,00	Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
	6,00	Mineral Öl
	5,00	Zink Oxid
	5,00	Isopropyl Palmitat
	5,00	Imidazolidinyl Urea
	3,00	Jojoba Öl
	2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,00	4-Methylbenzyliden Campher
	0,60	Magnesium Stearat
30	0,50	Tocopheryl Acetat
	0,25	Methylparaben
	0,20	Disodium EDTA
	0,15	Propylparaben

40

45

50

55

EP 0 916 335 A2

Beispiel 13

[0090]

5

Sonnencreme wasserfest		
	Massengehalt (Gew.-%)	
10	ad 100	Wasser
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
15	5,00	Propylene Glycol
	4,00	Isopropyl Palmitat
	4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
	5,00	Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
20	4,00	Glycerin
	3,00	Jojoba Öl
	2,00	4-Methylbenzyliden Campher
25	2,00	Titanium Dioxid
	1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	1,50	Dimethicon
	0,70	Magnesium Sulfat
30	0,50	Magnesium Stearat
	0,15	Fragrance

35 Beispiel 14

[0091]

40

Sonnencreme wasserfest		
	Massengehalt (Gew.-%)	
45	ad 100	Wasser
	8,00	Octyl Methoxycinnamat
	5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	5,00	Propylene Glycol
50	4,00	Isopropyl Palmitat
	4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
	5,00	Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
	4,00	Glycerin
55	3,00	Jojoba Öl
	2,00	4-Methylbenzyliden Campher

(fortgesetzt)

Sonnencreme wasserfest	
	Massengehalt (Gew.-%)
5	2,00 Titanium Dioxid
	1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
10	1,50 Dimethicon
	0,70 Magnesium Sulfat
	0,50 Magnesium Stearat
	0,15 Fragrance

15 Beispiel 15

[0092]

20

25

30

35

40

45

50

55

Sonnenmilch (LSF 6)	
	Massengehalt (Gew.-%)
	ad 100 Wasser
25	10,00 Mineral Öl
	6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
	5,00 Isopropyl Palmitat
30	3,50 Octyl Methoxycinnamat
	5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2
	3,00 Caprylic/Capric Triglycerid
	3,00 Jojoba Öl
35	2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	0,70 Magnesium Sulfat
	0,60 Magnesium Stearat
	0,50 Tocopheryl Acetat
	0,30 Glycerin
	0,25 Methylparaben
	0,15 Propylparaben
45	0,05 Tocopherol

## Beispiel 16

[0093]

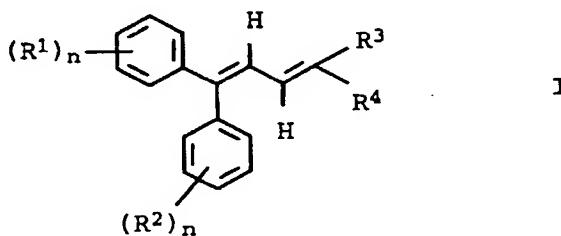
5

Sonnenmilch (LSF 6)	
	Massengehalt (Gew.-%)
10	ad 100 Wasser
	10,00 Mineral Öl
	6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
15	5,00 Isopropyl Palmitat
	3,50 Octyl Methoxycinnamat
	5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2
	3,00 Caprylic/Capric Triglycerid
20	3,00 Jojoba Öl
	2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
	0,70 Magnesium Sulfat
25	0,60 Magnesium Stearat
	0,50 Tocopheryl Acetat
	0,30 Glycerin
	0,25 Methylparaben
30	0,15 Propylparaben
	0,05 Tocopherol

## 35 Patentansprüche

1. Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,

40



45

50 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

55

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

EP 0 916 335 A2

55

R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>5</sup>)=O, O=S(-OR<sup>5</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

5 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>6</sup>)=O, O=S(-OR<sup>6</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

10 R<sup>5</sup> bis R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3;

15 wobei die Variablen R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

20 2. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 als photostabile UV-A-Filter.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als UV-Stabilisator in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen.

25 4. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

30 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

35 R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

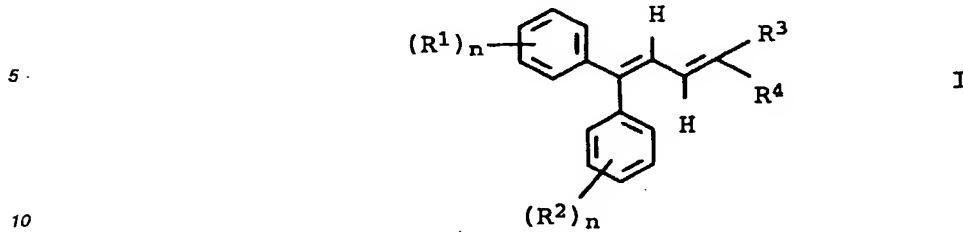
R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

40 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3.

45 5. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlichen Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, als photostabile UV-Filter wirksame Mengen von Verbindungen der Formel I

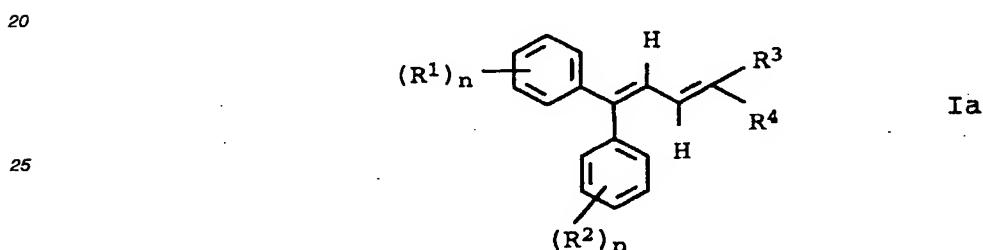
55



enthalten, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

15 6. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen gemäß Anspruch 5, enthaltend als UV-A-Filter Verbindungen der Formel I, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 4 haben.

7. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,



30 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

35 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

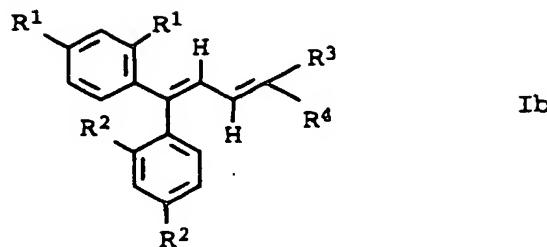
40 R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

45 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

50 n 1 bis 3, wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> nicht COOCH<sub>3</sub> sein dürfen, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten.

8. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib,



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

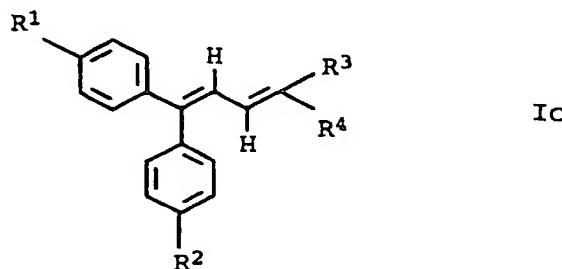
15  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy carbonyl;

20  $R^3$   $COOR^5$ ,  $CONR^5R^6$ ;

25  $R^4$   $COOR^6$ ,  $CONR^5R^6$ ;

$R^5$  und  $R^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_{10}$ -Bicycloalkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkenyl,  $C_7$ - $C_{10}$ -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei  $R^3$  und  $R^4$  nicht  $COOCH_3$  sein dürfen, wenn  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten.

9. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic,



40 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

45  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkoxy carbonyl;

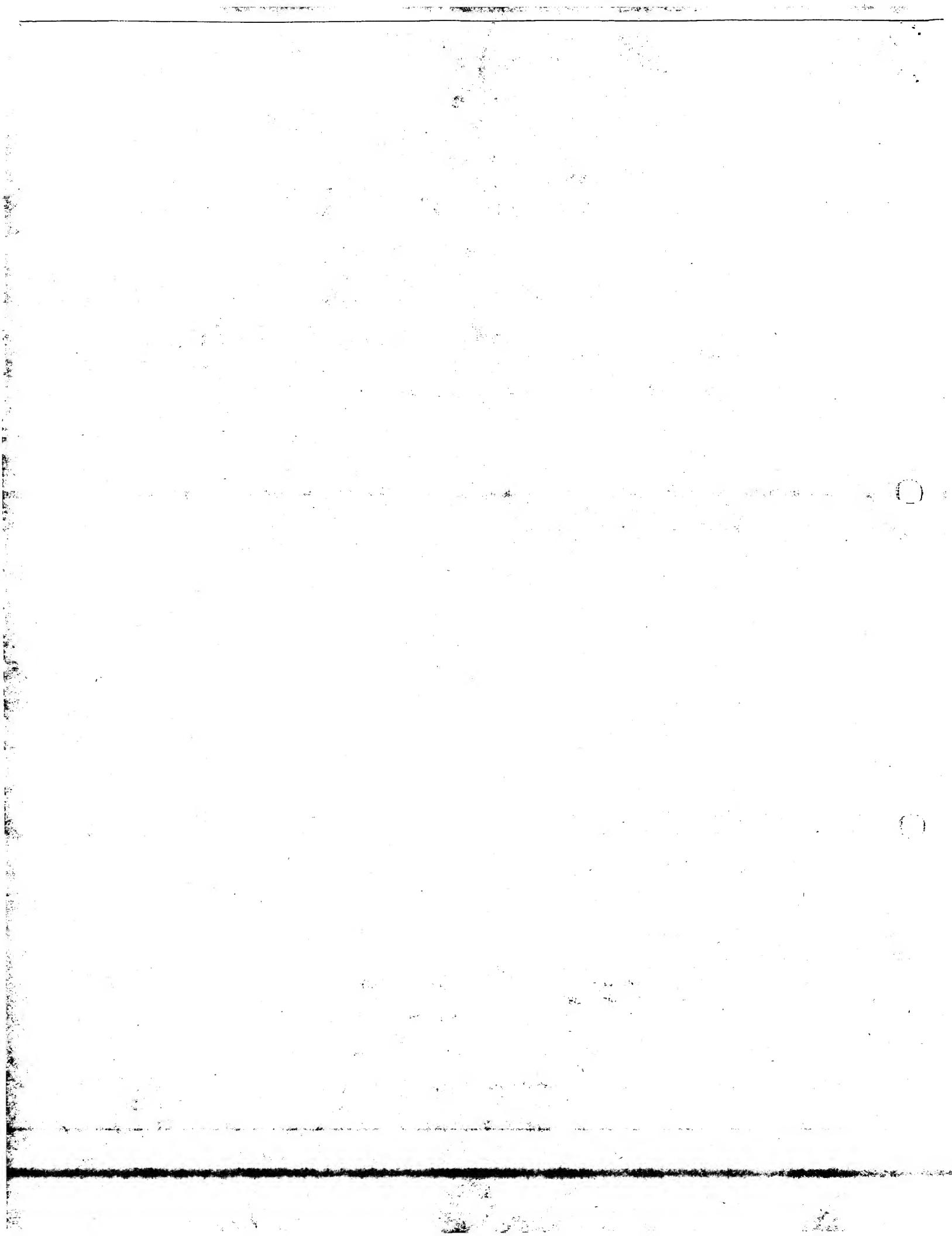
50  $R^3$   $COOR^5$ ,  $CONR^5R^6$ ;

$R^4$   $COOR^6$ ,  $CONR^5R^6$ ;

55  $R^5$  und  $R^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_{10}$ -Bicycloalkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkenyl,  $C_7$ - $C_{10}$ -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei  $R^3$  und  $R^4$  nicht  $COOCH_3$  sein dürfen, wenn  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten.

55 10. Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Arzneimittel.

11. Pharmazeutische Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 916 335 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
14.01.2004 Patentblatt 2004/03

(51) Int Cl.7: A61K 7/42, C07C 309/58,  
C07C 309/59, C07C 309/44,  
C07C 233/40, C07C 69/738,  
C07C 69/618, A61K 31/16,  
A61K 31/21, A61K 31/275

(43) Veröffentlichungstag A2:  
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(21) Anmeldenummer: 98114967.7

(22) Anmeldetag: 10.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.08.1997 DE 19735093  
22.10.1997 DE 19746654  
15.12.1997 DE 19755649

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

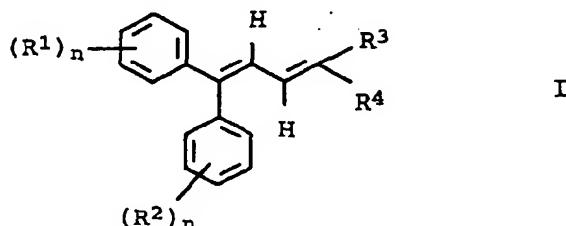
(72) Erfinder:

- Habeck, Thorsten, Dr.  
67149 Meckenheim (DE)

- Haremza, Sylke, Dr.  
69151 Neckargemünd (DE)
- Schehlmann, Volker, Dr.  
67354 Römerberg (DE)
- Westenfelder, Horst  
67435 Neustadt (DE)
- Wünsch, Thomas, Dr.  
67346 Speyer (DE)
- Drögemüller, Michael, Dr.  
68167 Mannheim (DE)
- Bomm, Volker, Dr.  
66539 Neunkirchen (DE)

(54) Photostabile UV-Filter enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen

(57) Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



in der die Variablen die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

EP 0 916 335 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 4967

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, Y	US 4 950 467 A (CHARALAMBOS J. PHALANGAS) 21. August 1990 (1990-08-21) * das ganze Dokument * ---	1-6,10, 11	A61K7/42 C07C309/58 C07C309/59 C07C309/44 C07C233/40 C07C69/738 C07C69/618 A61K31/16 A61K31/21 A61K31/275
D, Y	WO 91 11989 A (L'ORÉAL) 22. August 1991 (1991-08-22) * das ganze Dokument * ---	1-6,10, 11	
X	KATO T. ET AL.: "Studies on ketene and its derivatives. LXXIV. Carroll reaction of 1,1-diphenyl-2-propynyl acetoacetate" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN., Bd. 23, Nr. 10, Oktober 1975 (1975-10), Seiten 2263-2267, XP002261504 PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN. TOKYO., JP ISSN: 0009-2363 * das ganze Dokument * ---	7-9	
X	MARTELLI J. ET AL.: "Réactions avec le diazométhane d'esters cinnamylidène maloniques ou cyanacétiques et des malononitriles correspondants; thermolyse des pyrazolines obtenues" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE. PART.2, Nr. 11-12, - 1977 Seiten 1182-1186, XP002261505 SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE. PARIS., FR ISSN: 0037-8968 * das ganze Dokument * ---	7-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) A61K C07C
			-/-
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 17. November 2003	Prüfer Beslier, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument P : Zwischenliteratur	
EPO FORM 1503.03.82 [P04C08]			



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 4967

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
X	<p>KATO T. ET AL.: "Reaction of diazomethane with 2-acetyl-5,5-diphenyl-2,4-pentadienoic acid and related compounds" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN., Bd. 24, Nr. 12, - Dezember 1976 (1976-12) Seiten 3034-3038, XP002261506 PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN. TOKYO., JP ISSN: 0009-2363 * das ganze Dokument *</p> <p>-----</p>	7-9							
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>17. November 2003</td> <td>Beslier, L</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichttechnische Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	17. November 2003	Beslier, L
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	17. November 2003	Beslier, L							

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 4967

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

17-11-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4950467	A	21-08-1990	KEINE			
WO 9111989	A	22-08-1991	FR AT AU AU CA DE DE DK EP ES WO JP JP PT US US ZA	2658075 A1 96654 T 652742 B2 7310591 A 2076003 A1 69100593 D1 69100593 T2 514491 T3 0514491 A1 2060370 T3 9111989 A1 2975682 B2 5504572 T 96709 A ,B 5587150 A 5576354 A 9101104 A		16-08-1991 15-11-1993 08-09-1994 03-09-1991 15-08-1991 09-12-1993 31-03-1994 29-11-1993 25-11-1992 16-11-1994 22-08-1991 10-11-1999 15-07-1993 31-10-1991 24-12-1996 19-11-1996 27-11-1991

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**